

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

11040 U.S. PTO  
09/803908  
03/13/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 3月22日

出願番号  
Application Number:

特願2000-080482

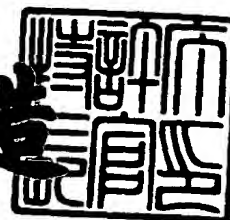
出願人  
Applicant (s):

株式会社キャタラー

2000年12月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3102600

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000011038

【提出日】 平成12年 3月22日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01D 53/36

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャ  
                            タラー内

    【氏名】 松本 茂二

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャ  
                            タラー内

    【氏名】 笠原 光一

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャ  
                            タラー内

    【氏名】 佐藤 容規

【特許出願人】

    【識別番号】 000104607

    【氏名又は名称】 株式会社キャタラー

    【代表者】 岩渕 明郎

【代理人】

    【識別番号】 100081776

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大川 宏

    【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 各々、軸方向に貫通する多数の貫通孔を持つ筒状の担体と、該貫通孔を区画する内面に形成された耐火性無機酸化物の担持層と、該担持層に保持された貴金属の触媒成分とを有し、排気ガスの流れに対して上流側に配置された上流側触媒と下流側に配置された下流側触媒とからなる排気ガス浄化用触媒において、

前記上流側触媒は、前記貴金属にパラジウム、パラジウムとロジウム、またはパラジウムと白金、から選ばれる 1 種を含み、前記担持層は少なくともバリウム、およびランタンを含むアルミナで構成され、

前記下流側触媒は、前記貴金属として白金、パラジウム、ロジウムの少なくとも 1 種を含み、前記担持層にはランタンを含むアルミナと、セリウムまたはセリウムとジルコニウムの固溶体、およびセリウムとジルコニウムとイットリウムの固溶体から選ばれる 1 種とで構成されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 前記上流側触媒は、パラジウムとバリウムとの比が重量比で  $Pd : Ba = 1 : 100 \sim 1 : 1$  である請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 前記上流側触媒と前記下流側触媒の容量比は、上流側触媒容量 : 下流側触媒容量 =  $1 : 10 \sim 3 : 1$  である請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 前記上流側触媒と前記下流側触媒は、同一担体上に形成したものある請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、上流側触媒と下流側触媒とからなるタンデム型の排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

近年自動車の排気ガス規制強化により、HC、CO、NO<sub>x</sub>をより一層低減することが必要となっている。従来の排気ガス浄化用触媒の多くは担持層にアルミナなどの耐火性無機酸化物中に、酸化セリウムやセリウムを含む複合酸化物が含まれている。例えば、特許公報第2690661号には、排気ガス流入側触媒にパラジウム、アルカリ土類金属酸化物、ランタン酸化物、活性アルミナ、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物の複合物または固溶体を特定量含んだ担持層を、排気ガス流出側触媒には貴金属と耐火性無機酸化物よりなるモノリス担体の触媒が開示されている。そして上流側触媒と下流側触媒とは、その位置を逆に配置しても良い旨の開示がある。しかしこの場合、排気ガス中の一酸化炭素(CO)や窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の浄化性能が不足して、排気ガス規制強化の基準を充分満足しないという不具合がある。

## 【0003】

また、特開平10-249200号公報には、特にNO<sub>x</sub>の浄化性能を高めるため、バリウム化合物の粒子径と使用量を規定し触媒金属にパラジウムを用いて形成された担持層をもつ一体型触媒が開示されている。しかしこの場合は、炭化水素の浄化性能が充分でないという不具合がある。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、自動車排気ガス規制強化の基準に適應するHCの浄化性能を保持してかつCO、NO<sub>x</sub>の浄化性能を向上させた排気ガス浄化触媒とすることを課題とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、各々、軸方向に貫通する多数の貫通孔を持つ筒状の担体と、該貫通孔を区画する内面に形成された耐火性無機酸化物の担持層と、該担持層に保持された貴金属の触媒成分とを有し、排気ガスの流れに対して上流側に配置された上流側触媒と下流側に配置された下流側触媒とからなる排気ガス浄化用触媒において、

前記上流側触媒は、前記貴金属にパラジウム、パラジウムとロジウム、またはパラジウムと白金から選ばれる 1 種を含み、前記担持層は少なくともバリウム、およびランタンを含むアルミナで構成され、

前記下流側触媒は、前記貴金属として白金、パラジウム、ロジウムの少なくとも 1 種を含み、前記担持層にはランタンを含むアルミナと、セリウムまたはセリウムとジルコニウムの固溶体、およびセリウムとジルコニウムとイットリウムの固溶体から選ばれる 1 種とで構成されることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

前記上流側触媒は、パラジウムとバリウムとの比が重量比で  $Pd : Ba = 1 : 100 \sim 1 : 1$  であることが好ましい。

【 0 0 0 7 】

前記上流側触媒と前記下流側触媒の容量比は、上流側触媒容量：下流側触媒容量  $= 1 : 10 \sim 3 : 1$  であることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

前記上流側触媒と前記下流側触媒は、同一担体上に形成することが好ましい。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、各々、軸方向に貫通する多数の貫通孔を持つ筒状の担体と、該貫通孔を区画する内面に形成された耐火性無機酸化物の担持層と、該担持層に保持された貴金属の触媒成分とを有し、排気ガスの流れに対して上流側に配置された上流側触媒と下流側に配置された下流側触媒で構成される。

【 0 0 1 0 】

この上流側触媒と下流側触媒は、排気ガスの流れ方向のそれぞれ上流側、下流側にそれぞれ隣接または適宜間隔を設けて配備することができる。排気ガスは上流側から上記の両触媒内を通過することにより HC、CO、NO<sub>x</sub> の浄化が行われて外部に排出される。

【 0 0 1 1 】

担体は、軸方向に貫通する多数の貫通孔を持つ筒状を持ち排気ガスが貫通孔を通過する形状であり、通常担体として利用されているセラミックス製または金属

製のハニカム状の貫通孔をもつものがいずれも利用できる。

【 0 0 1 2 】

本願発明の特徴とするところは、上流側触媒の担持層がセリウム元素を含まず下流側触媒の担持層にのみセリウム元素を担持した構成にある。

【 0 0 1 3 】

上流側触媒の担持層は、バリウム元素、ランタン元素を含むアルミナで構成される。ランタン元素はアルミナに固溶した状態であることが好ましい。バリウム元素は酸化物粒子としてアルミナ中に分散していることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

バリウム元素、ランタン元素の量的割合は、触媒容量 1 リットル当たりバリウムは元素として 1 ～ 1 0 0 g、ランタンは元素として 1. 0 ～ 8. 0 g より好ましくは 0. 8 ～ 7. 0 g 存在することが好ましい。また、アルミナは、活性アルミナが好まし触媒容量 1 リットル当たり 5 0 ～ 2 0 0 g 存在することが好ましい。

【 0 0 1 5 】

上流側触媒の担持層に担持されている貴金属成分としては、少なくともパラジウムが用いられる。さらに、パラジウムに白金またはロジウムを加えて触媒性能を高めることができる。

【 0 0 1 6 】

これら貴金属の量は、触媒容量 1 リットル当たりパラジウムは 0. 0 1 ～ 1 0 g 用いるのが好ましい。ロジウムや白金とパラジウムを併用するときは、パラジウム 0. 0 1 ～ 5 g、ロジウム 0 ～ 1. 0 g、白金 0 ～ 5 g の範囲で用いるのが浄化効率およびコストの点で望ましい。

【 0 0 1 7 】

前記バリウム元素と貴金属のパラジウムとの間には、燃料リッチな条件の排気ガスではパラジウムが HC により吸着被毒を受け NO<sub>x</sub> の転化性能が低下するとされている。バリウム元素が存在するとパラジウムの HC 吸着被毒が低減できる。その効果を発現するためにはパラジウムとバリウムとの比が元素重量比で Pd : Ba = 1 : 1 0 0 ～ 1 : 1 とすることが好ましい。上記の範囲を逸脱すると N

NO<sub>x</sub>の浄化率が低下するので好ましくない。

【0018】

上流側触媒の担持層構成としてセリウム元素を含まないことにより、触媒系内でセリウムが排気ガス中の酸素を消費して還元雰囲気とするのを防ぎ、より酸化性雰囲気とし貴金属によりHCを酸化してHCの浄化性を高め、下流側触媒でのHC浄化能力の不足を補強すると共に、下流側触媒でのCO、NO<sub>x</sub>の浄化効率を高めることが可能となっていると推測される。

【0019】

下流側触媒の担持層は、ランタンを含むアルミナと、セリウムまたはセリウムとジルコニウムの固溶体およびセリウムとジルコニウムとイットリウムの固溶体から選ばれる1種とで構成される。下流側触媒は上流側触媒と異なりセリウム元素を含むことで触媒内の雰囲気をより還元性として、CO、NO<sub>x</sub>の浄化効率を高めることができる。

【0020】

触媒1リットル中にランタン元素が0.8～4.5g、アルミナが50～250gであることが好ましい。また、セリウム元素は単独またはジルコニウム、あるいはジルコニウムとイットリウムとの固溶体として存在することがその浄化効果および触媒の耐久性を高めるため好ましい。

【0021】

セリウム元素は触媒容量1リットル当たり42～112g、ジルコニウム元素との固溶体の場合はCe:Zr=2:1～1:2、ジルコニウム元素とイットリウム元素との固溶体の場合はCe:Zr=2:1～1:2であり、さらにY元素の比はZr元素に対しZr:Y=10～7の範囲であることが好ましい。

【0022】

下流側触媒は、貴金属触媒の白金、パラジウム、ロジウムのうち少なくとも1種が担持されている。上記の組成の担持層と上記の貴金属の少なくとも1種とにより上流側触媒で浄化が不十分であった有害成分が還元浄化できる。

【0023】

貴金属の量は触媒容量1リットル当たり0.5～10gの範囲であることが浄



化性能を保持するために好ましい。貴金属は高価であるので効果を保持する範囲で少量であることが望ましい。

## 【0024】

下流側触媒では、セリウム元素が担持層に存在することにより上流側触媒とは異なる雰囲気形成され、上流側触媒で充分浄化されなかったCOや、HCなどが浄化でき、上流側触媒と下流側触媒とが一体となって作用して排気ガス浄化触媒として性能を向上させることができる。

## 【0025】

また、上流側の担持層および下流側担持層を同一の担体上に連続的に形成しても同様な効果をもつ浄化触媒が得られる。例えば、担持層形成時に担体の片側のみ所望の担持層形成した後、残りの担持層を反対側からコートすることで容易に形成できる。

## 【0026】

上記で説明した上流側触媒と下流側触媒とを排気ガスの流路に一对として配置する場合、両者の容量比は、図4および図5に示したように上流側触媒容量：下流側触媒容量＝2：8～7：3の範囲であることが好ましい。両者の容量比をこの範囲とすることによりHC、CO、NO<sub>x</sub>の浄化効率が高まり厳しい条件となる排ガス規制をクリアすることが可能となる。

## 【0027】

## 【実施例】

以下、実施例により具体的に説明する。

## 【0028】

## (実施例1)

## (上流側触媒)

ランタン3.9gを含むアルミナ120g、硫酸バリウム39.6g、アルミナゾル40gを混合攪拌してスラリー状とした。このスラリーにパラジウム水溶液(Pdとして1.5g)添加して充分攪拌してアルミナに担持させてコート用スラリーを作成した。このスラリーを容量が約500cm<sup>3</sup>のコージェライト製担体に塗布し、乾燥後上流側触媒とした。なお、元素の重量比でPd：Ba＝1

: 15.5である。

【0029】

(下流側触媒)

ランタン3.9gを含むアルミナ120g、ジルコニウムとイットリウムを含む酸化セリウム固溶体(元素組成比Ce:Zr:Y=10:9:1)52g、アルミナゾル40gを混合攪拌してスラリー状にした。このスラリーに白金水溶液(Ptとして1.0g)添加して充分攪拌して白金をアルミナとジルコニウムとイットリウムを含む酸化セリウム固溶体に担持させたスラリーとした。このスラリーを容積約1000cm<sup>3</sup>のコージェライト製担体に塗布、乾燥後、ロジウム水溶液(Rhとして0.2g)を担持し乾燥後、下流側触媒とした。

【0030】

上流側触媒容量(500m<sup>3</sup>):下流側触媒容量(1000m<sup>3</sup>)=1:2である。

(実施例2)

実施例1の上流側触媒において、貴金属をパラジウム0.75gと白金0.75gとに変えた以外は実施例1と同様にして上流側触媒を作製した。なお、下流側触媒は実施例1と同様にして作製したものをを用いた。

【0031】

バリウムとパラジウムの比率はBa:Pd=31:1である。

(実施例3)

実施例1の上流側触媒において、貴金属をパラジウム1.35gとロジウム0.15gとに変えた以外は実施例1と同様にして上流側触媒を作製した。なお、下流側触媒は実施例1と同様にして作製したものをを用いた。

【0032】

バリウムとパラジウムの比率はBa:Pd=17.3:1である。

(実施例4)

実施例1の上流側触媒において、バリウムの量を実施例1の2倍(79.2g)とした以外は実施例1と同様にして上流側触媒を作製した。なお、下流側触媒は実施例1と同様にして作製したものをを用いた。

【 0 0 3 3 】

バリウムとパラジウムの比率は  $B a : P d = 3 1 : 1$  である。

(実施例 5)

実施例 1 の上流側触媒において、バリウムの量を実施例 1 の半分 ( 1 9 . 8 g ) とした以外は実施例 1 と同様にして上流側触媒を作製した。なお、下流側触媒は実施例 1 と同様にして作製したものを用了。

【 0 0 3 4 】

バリウムとパラジウムの比率は  $B a : P d = 7 . 1 : 1$  である。

(比較例 1)

実施例 1 の上流側触媒において酸化セリウム 8 6 g 添加してコーティング用のスラリーとした他は同様にして上流側触媒を作製した。下流側触媒は実施例 1 と同じものを用了。

(比較例 2)

比較例 1 において上流側触媒の酸化セリウムをジルコニウムを含む酸化セリウム固溶体 ( 元素比率は  $C e : Z r = 1 : 1$  ) を用了以外は比較例 1 と同様にして上流側触媒を作製した。

(比較例 3)

比較例 1 において上流側触媒の酸化セリウムをジルコニウムとイットリウムを含む酸化セリウム固溶体 ( 元素比率は  $C e : Z r : Y = 1 0 : 9 : 1$  ) を用了以外は比較例 1 と同様にして上流側触媒を作製した。

(比較例 4)

比較例 1 において上流側触媒の酸化セリウム量を 4 3 g ( 比較例 1 の半分の量 ) とした他は比較例 1 と同様にして上流側触媒を作成した。

【 0 0 3 5 】

上記の各触媒の上流側触媒について触媒 1 リットル当たりの各成分の含有量を表 1 に示した。

【 0 0 3 6 】

【表1】

|      | コート量 | アルミナ | ランタン | バリウム | セリウム | セリウム化合物組成  | 貴金属   | 貴金属量 |
|------|------|------|------|------|------|------------|-------|------|
| 実施例1 | 154  | 113  | 3.9  | 23.3 | 0    | なし         | Pd    | 1.5  |
| 実施例2 | 154  | 113  | 3.9  | 23.3 | 0    | なし         | Pd+Pt | 1.5  |
| 実施例3 | 154  | 113  | 3.9  | 23.3 | 0    | なし         | Pd+Rh | 1.5  |
| 実施例4 | 178  | 113  | 3.9  | 46.6 | 0    | なし         | Pd    | 1.5  |
| 実施例5 | 142  | 113  | 3.9  | 11.7 | 0    | なし         | Pd    | 1.5  |
| 比較例1 | 240  | 113  | 3.9  | 23.3 | 86   | 酸化セリウム     | Pd    | 1.5  |
| 比較例2 | 240  | 113  | 3.9  | 23.3 | 86   | Ce/Zr固溶体   | Pd    | 1.5  |
| 比較例3 | 240  | 113  | 3.9  | 23.3 | 86   | Ce/Zr/Y固溶体 | Pd    | 1.5  |
| 比較例4 | 197  | 113  | 3.9  | 23.3 | 43   | 酸化セリウム     | Pd    | 1.5  |

【0037】

## (触媒の評価)

実施例1～5及び比較例1～4で得られた各触媒を4000ccのガソリンエンジンに取り付け、入りガス温度900℃の条件で50時間耐久試験を行った。図1にその詳細のチャートを示した。まず、ストイキで40秒、その後リッチで16秒とし触媒内に二次空気をリッチ条件とした後5秒後に15秒間導入する計60秒のサイクルを3000回(50時間)繰り返し行った。その後、各触媒を1500ccのエンジン車輦に取り付け、評価モードEPA75で排ガス浄化性能を評価した。炭化水素の浄化率の結果を図2に、NO<sub>x</sub>の浄化率の結果を図3の棒グラフで示した。

## 【0038】

図2に示したように実施例1～5の各触媒は、比較例1～4の各触媒に比較してHCの残存率が少なく浄化率が高いことを示している。中でも実施例1はHCの浄化率に優れていることが分かる。

## 【0039】

図3はNO<sub>x</sub>の浄化率で実施例1～5の各触媒は、比較例1～4の各触媒に比較して浄化率が高くなっていることが分かる。

## 【0040】

図4および図5には、実施例1に示した上流側触媒と下流側触媒との容量比を1/9～9/1に変えてその触媒のHCおよびNO<sub>x</sub>の浄化率を調べた結果を示した。その結果、上流側/下流側触媒の容量比が2/8～7/3の範囲であるとHCおよびNO<sub>x</sub>の浄化率をバランス良く満足させることができることを示している。

## 【0041】

## 【発明の効果】

本発明の排気ガス浄化触媒によれば、上流側触媒と、下流側触媒の担持層の耐火性無機物の組成を変え、下流側触媒にセリウム元素を存在させたことにより、上流側触媒および下流側触媒とでそれぞれ浄化機能を分担補充することにより、排気ガスのHC浄化性能を向上させ、さらにCO、NO<sub>x</sub>浄化性能も向上し、より高い浄化性能が発現できる排気ガス浄化用触媒が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例の各触媒の耐久試験の条件を説明するチャートである。

【図2】実施例及び比較例の各触媒の炭化水素浄化率を示す棒グラフである。

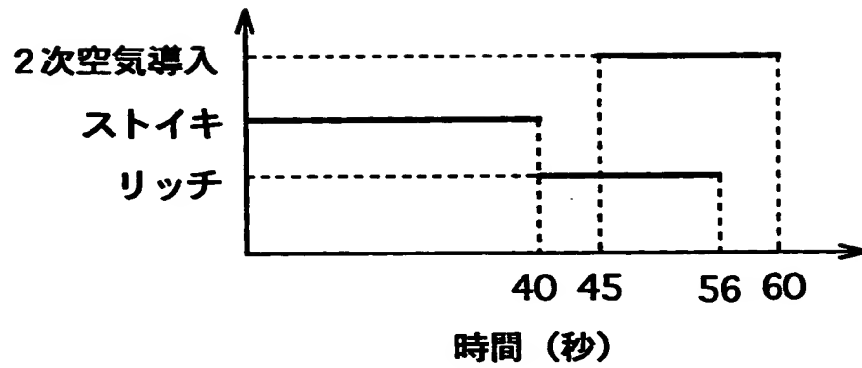
【図3】実施例及び比較例の各触媒のNO<sub>x</sub>浄化率を示す棒グラフである。

【図4】上流側／下流側触媒の容量比の違いによるHCの浄化率を示すグラフである。

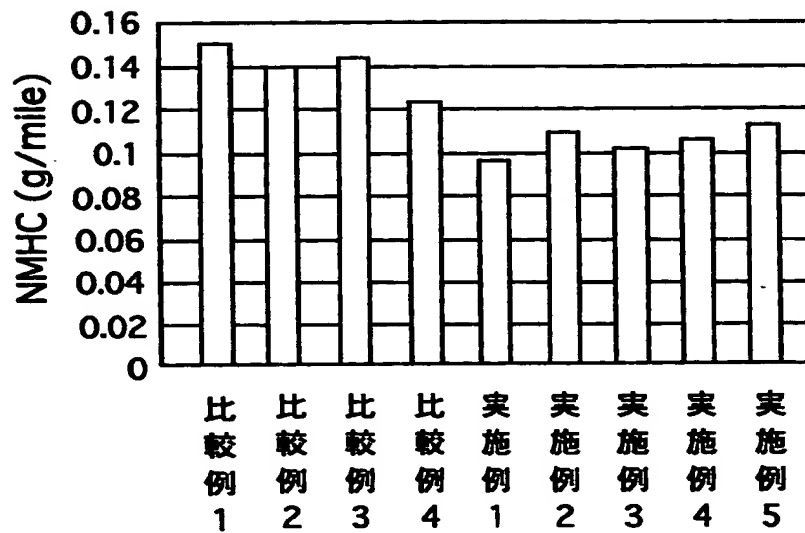
【図5】上流側／下流側触媒の容量比の違いによるNO<sub>x</sub>の浄化率を示すグラフである。

【書類名】 図面

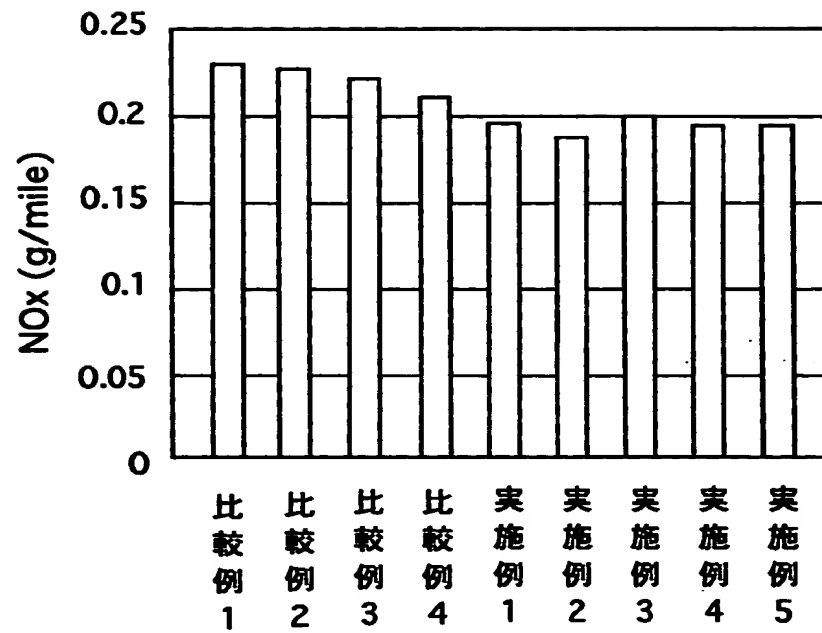
【図 1】



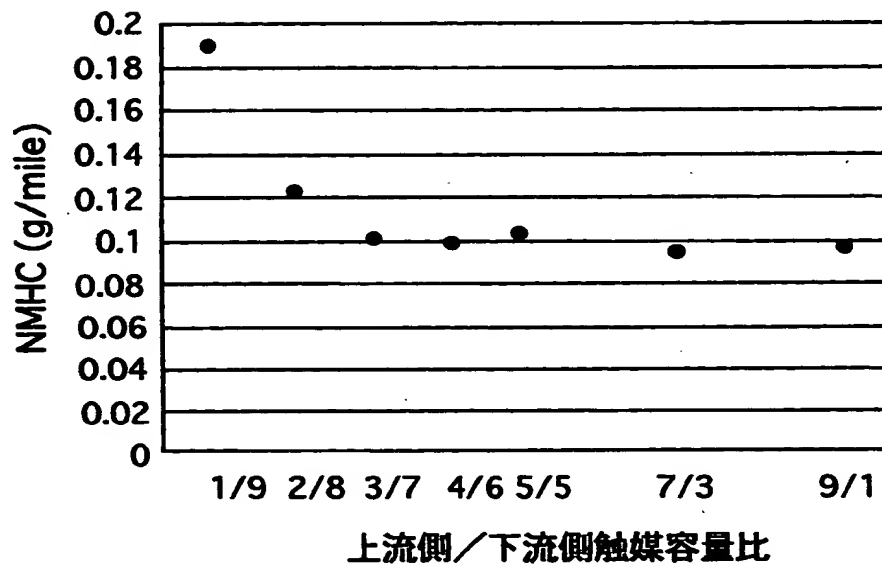
【図 2】



【図 3】

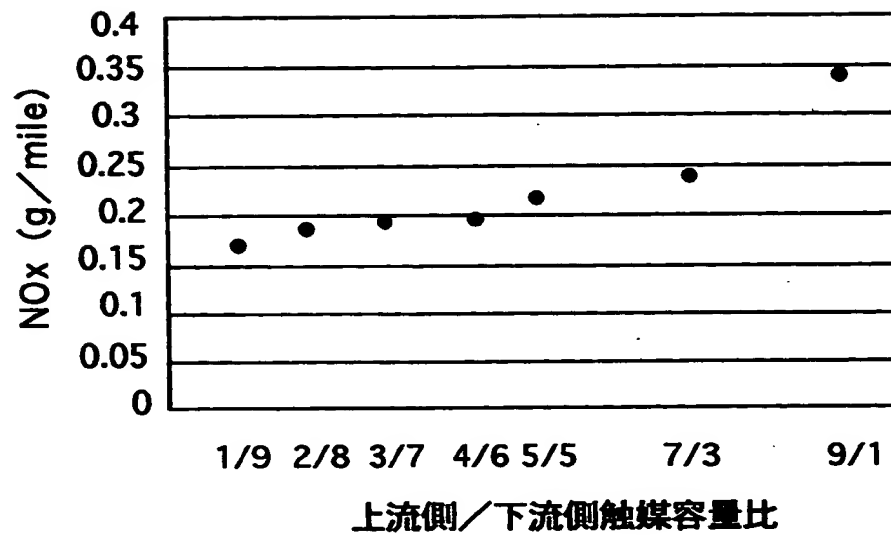


【図 4】





【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 HCの浄化性能を保持してかつCO、NO<sub>x</sub>の浄化性能を向上させた排気ガス浄化触媒とすることを課題とする。

【解決手段】 各々、軸方向に貫通する多数の貫通孔を持つ筒状の担体と、該貫通孔を区画する内面に形成された耐火性無機酸化物の担持層と、該担持層に保持された貴金属の触媒成分とを有し、排気ガスの流れに対して上流側に配置された上流側触媒と下流側に配置された下流側触媒とからなる排気ガス浄化用触媒において、前記上流側触媒は、前記貴金属にパラジウム、パラジウムとロジウム、またはパラジウムと白金、から選ばれる1種を含み、前記担持層は少なくともバリウム、およびランタンを含むアルミナで構成され、前記下流側触媒は、前記貴金属として白金、パラジウム、ロジウムの少なくとも1種を含み、前記担持層にはランタンを含むアルミナと、セリウムまたはセリウムとジルコニウムの固溶体、およびセリウムとジルコニウムとイットリウムの固溶体から選ばれる1種とで構成されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000104607]

1. 変更年月日 1998年10月16日

[変更理由] 名称変更

住 所 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地  
氏 名 株式会社キャタラー